Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 40, No. 6, pp. 530~538, 2003.

Mg가 혼합된 Bi(Pb)SrCaCuO(110 K 상) 고온초전도체의 미세구조에 따른 초전도 특성 변화에 대한 연구

이정화* · 최봉수** · 이민수†
한밭대학교 환경보전방재연구소
*한밭대학교 교양과정부
**한밭대학교 정보통신 · 컴퓨터공학부
(2003년 2월 13일 접수; 2003년 4월 14일 승인)

Superconducting Properties of the Mg-Bi(Pb)SrCaCuO (110 K Phase) Composite System Focusing on the Microstructure

Jeong Hwa Lee,* Bong Soo Choi, and Min Soo Lee†**
Institute of Environmental Preservation and Disaster Prevention, Hanbat National University, Taejon 300-717, Korea
*School of Liberal Art, Hanbat National University, Taejon 300-717, Korea
**School of Information Communication and Computer Engineering, Hanbat National University, Taejon 300-717, Korea
(Received February 13, 2003; Accepted April 14, 2003)

초 록

110 K 상의 산화물 고온초전도체를 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$의 출발조성비로 고상반응법에 의해 합성하였다. 합성된 Bi계 110 K 상의 산화물 고온초전도 물질을 다시 분말 상태로 만든 후, MgO 금속산화물 분말을 5~50 wt%의 각 비율로 혼합하였다. MgO 금속산화물 분말이 혼합된 시편들을 820~860°C로 24시간동안 최종 소결시켰다. 그 후, 각 시편들에 대하여 x-선, T_c, SEM 등을 측정하여 MgO 금속산화물 혼합량에 대한 초전도특성 및 표면의 입자 크기 변화 등에 대한 조사를 진행하였다. MgO 금속산화물의 혼합량이 증가됨에 따라 MgO 관련 피크들의 강도 및 2212 상들의 피크들의 비율은 증가되었고, 시편 내 2223 상의 비율은 감소하고 2212 상의 비율은 증가되었다.

ABSTRACT

Samples with the nominal composition, $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$ (110 K phase) high T_c superconductors containing MgO as an additive were fabricated by a solid-state reaction method. Samples with 5~50 wt% MgO were sintered at 820~860°C for 24 h. The structural characteristics, critical temperature and grain size of the samples with different MgO contents were analyzed by XRD and SEM. As the MgO content increased, the intensity of MgO peaks and ratio of Bi-2212 phase in superconductors were intensified and the proportion of the phase transition from Bi-2223 to Bi-2212 was increased.

Key words* : *High-T_c superconductor, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O(110 K), MgO composite, SEM micrographs

1. 서 론

지금까지 합성되어진 고온초전도체들은 산화물들을 혼합하여 소결시킨 세라믹 물질들이다. 그러므로 고온초전도체들은 자체의 세라믹 특성에 의해 유연성등 기계적 성질이 나빠, 초전도 선재나 테이프 등의 실제 응용에 많은 제한을 받고 있다. 또한 고온초전도체들은 높은 비등방성과 비균질성의 미세구조를 가지고 있기 때문에 물리적, 화학적으로 안정된 고온초전도체를 합성하기 위해서 여러 번의 정교한 열처리 등의 과정을 거쳐야 한다.[1-5] 고온초전도체의 기계적 및 전기적 특성은 고온초전도체의 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있으므로 고온초전도체의 미세구조와 초전도성의 관계에 대한 연구는 매우 중요하다. 따라서, 세라믹 물질인 고온초전도체가 최상의 전류운반능력을 갖게 하고, 기계적 성질을 향상시키기 위해 고온초전도체에 다양한 금속 또는 금속산화물들을 혼합하여 최적의 온도로 하소시키는 방법들이 많이 연구되어져 왔다. 그러나, 금속 또는 금속산화물이 혼합되어진 고온초전도체들은 시료 합성시 열처리 등의 여러 합성조건에 따라, 시료 안의 결정립 및 결정립들의 크기나 배열상태 등이 달라지기 때문에, 초전도성이 다양한 변화를 보이고 있다.[17-29] 그러나, 지금까지 초전도체에 금속 또는

†Corresponding author : Min Soo Lee
E-mail : minslee@hanbat.ac.kr
Tel : +82-42-821-1577 Fax : +82-42-821-1665

금속산화물을 혼합한 연구들은 초전도체에 소량의 금속 또는 금속산화물을 치환하거나 혼합시킨 연구들이 주로 이루어져 왔다.[6-16] 이들의 연구과정을 분석해 보면 고온초전도체의 하소 단계 전에 고온초전도체 합성에 필요한 산화물들과 금속 또는 금속산화물들을 동시에 혼합하여 하소시킨 후 이들을 다시 다양한 열처리과정을 통해 소결시킴으로서, 복잡한 열처리 과정에도 불구하고 $(Sr,Ca)_2CuO_3$나 $(Sr,Ca)CuO_2$ 등의 불순물상들이 많이 나타나는 문제점들을 보이고 있다.[20-23]

특히, 높은 임계전류밀도를 유지시키는 것과 초전도 특성의 열화에 대한 안정성은 산화물 고온초전도체를 선재로 실용화시키는데 매우 중요하다. 이에 따라, 전류밀도의 증가와 결정립들의 크기를 향상시키기위해 초전도 결정립들과 반응하지 않는 MgO 금속산화물을 산화물 고온초전도체에 소량 혼합시키는 연구들이 진행되어져 왔다.[31-33] 그러나, 금속산화물 MgO를 다량 혼합하여 혼합된 MgO들에 대한 초전도 결정립들의 안정성 및 미세구조에 대한 연구는 거의 진행되어져 있지 않다.

본 연구에서는 Bi계 2223 상의 단일상을 먼저 합성한 후 합성된 고온초전도체와 MgO 금속산화물 분말을 일정 비율로 혼합하여 시료를 소결시키면 불순물상이 적게 형성되고 또, 하소 단계 전에 금속물질을 혼합한 것보다 소결된 단일상의 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 혼합시키는 것이 고온초전도체에 MgO 금속산화물의 혼합율을 증가시킬 수 있을 것이라는 생각으로, 먼저 Bi계 2223 상(110 K) 단일상의 고온초전도체를 합성하였다. 그리고, Bi계 110 K 단일상의 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물 분말을 혼합시켜 Mg-Bi계 초전도체 복합체의 시편을 합성하였다. 그 결과 Bi계 산화물 고온초전도체에 MgO 금속분말을 50 wt%까지 혼합시킬 수 있었으며, 이들 시편들에 대한 표면의 미세구조에 따른 전이온도(T_c) 등의 초전도 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

Bi계 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 혼합하여 시료를 소결시킬 때 형성되어질 수 있는 불순물들과 다른 상들을 최대한 억제시키기 위하여, Bi계 산화물 고온초전도체는 거의 110 K 단일상을 나타내는 초전도물질을 사용하였다.

Bi계 110 K 단일상의 초전도체는 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_{10+\delta}$의 출발조성비로 99.99%의 순도를 갖는 Bi_2O_3, PbO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO 분말 시약을 사용하여 고상반응법으로 합성하였다. 위의 출발조성비로 각 시약을 섞어 3시간 이상 잘 혼합시킨 후, 0.8 g씩 성형기에 넣어 600 kg/cm^{2}의 압력으로 10분간 지속시켜 직경 10 mm의 원형시편으로 제작하였다. 그 후 시편을 보트 위에 놓은 후 공기 분위기 상태의 전기로에서 840°C로 24시간 유지시킨 후 로냉시켰다. 이 원형시편을 다시 분말 상태로 만들어 1시간 이상 잘 섞은 후 성형기 안에 넣어 압축시켜 시편형태로 만들어 공기 분위기 상태의 전기로에서 853°C로 110시간 2차 소결시킨 후, 상온으로 24시간 이상 로냉시켰다.

이렇게 합성된 Bi계 초전도 물질을 분말 X-선 회절상을 관찰하여 110 K 상의 피크들만이 관찰되어지는 시편들을 선별하였다. 그 후, 110 K 단일상의 피크들만을 나타내는 시편들을 다시 분말 상태로 만든 후, MgO 금속산화물 분말을 5 wt%에서 50 wt%의 각 비율로 섞은 후 1시간 이상 잘 혼합하였다. 혼합된 시료를 성형기 속에 넣어 압축기로 원형시편 형태로 만든 후 MgO 금속산화물 분말의 혼합 비율에 따라 820~860°C로 온도를 변화시켜 최종소결시켰다.

시편의 결정구조는 분말 X-선 회절상으로 확인하였다. 측정조건은 tube voltage 40 kV, current 20 mA이었으며, 사용한 target은 Cu이며 Kα선을 Ni-filter를 거쳐 시료에 조사 시켰으며, 슬릿 간격은 DS=0.5, RS=0.3, SS=0.5으로 하였다. 2θ각은 3°에서 63°까지 측정하였다. 합성된 시편의 입자들의 상태를 알아보기 위해 주사전자현미경으로 관찰을 하였다. 초전도 특성은 통상의 직류 4 단자법에 의한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정하였다. 이때, 전극은 In을 이용하여 Au wire를 접촉시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 (B), (C), (D)는 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼

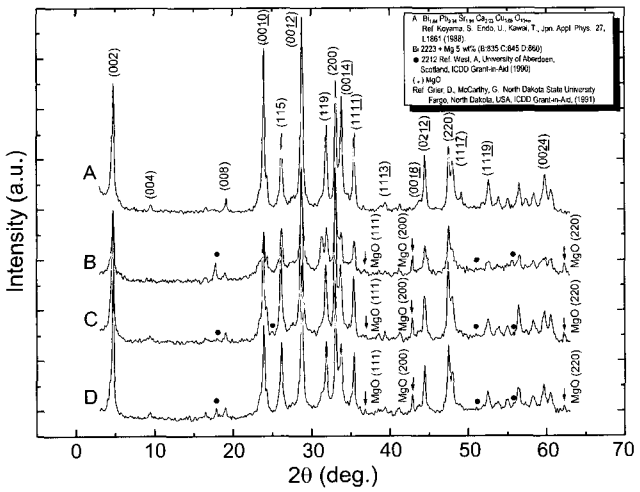


Fig. 1. The X-ray powder diffraction pattern of the sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures. ● denotes the peaks of 2212 phase, (A) reference without MgO, (B) 835°C sintered sample, (C) 845°C sintered sample, and (D) 860°C sintered sample.

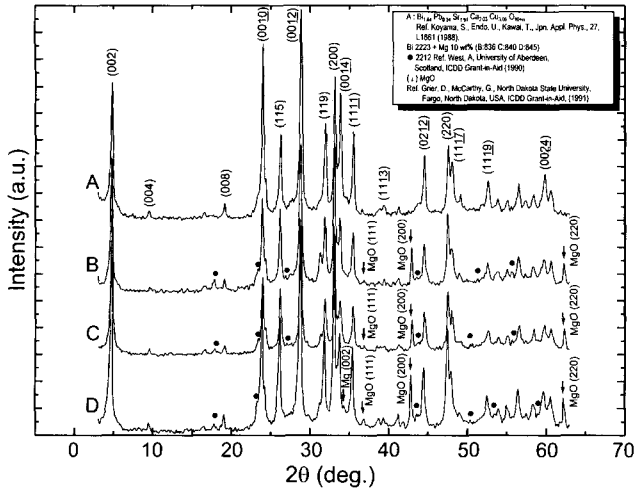


Fig. 2. The X-ray powder diffraction pattern of the sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures. ● denotes the peaks of 2212 phase, (A) reference without MgO, (B) 835°C sintered sample, (C) 840°C sintered sample, and (D) 845°C sintered sample.

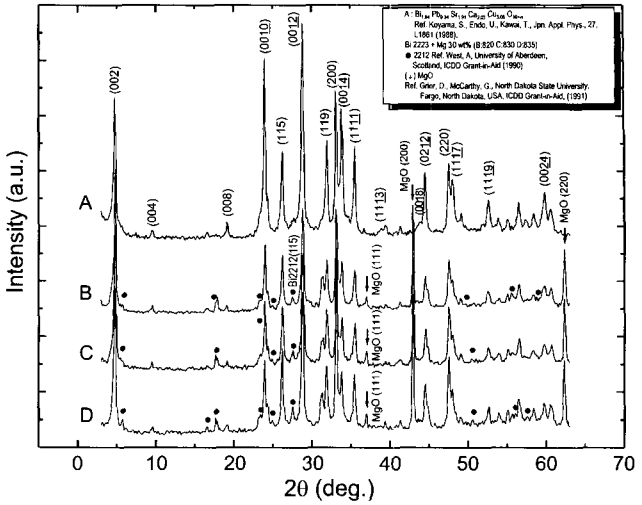


Fig. 3. The X-ray powder diffraction pattern of the sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures. ● denotes the peaks of 2212 phase, (A) reference without MgO, (B) 820°C sintered sample, (C) 830°C sintered sample, and (D) 835°C sintered sample.

합된 시편을 835°C(B), 845°C(C), 860°C(D)로 최종소결시킨 시편들의 X-선 회절상이다. 시편(A)는 MgO 금속산화물이 전혀 혼합되지 않은 시편의 X-선 회절상으로서, 규명되지 않은 피크들이 소량 포함되어 있기는 하지만 대부분 110 K 상들만을 나타내고 있다.[28] 그러나, MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들은 Fig. 1(B, C, D)에서와 같이 2θ=36.93에서 MgO(111), 2θ=42.92에 MgO(200), 2θ=62.28에서 MgO(220) 피크들이 나타나며, 일부 2212 상의 피크들이 나타남을 알 수 있었다. 그러나, MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들의 결정구조는 최종소결온도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2의 (B), (C), (D)는 MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들을 835°C(B), 840°C(C), 845°C(D)의 온도로 최종소결시킨 시편들의 X-선 회절상이다. 2212 상 피크들의 비율들은 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들보다 증가하였다. 또한, MgO(111) 피크의 강도는 거의 변화가 없었으나 MgO(200), MgO(220) 피크의 강도는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 845°C에서 소결시킨 시편(D)에서는 Mg(002) 피크가 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 3은 MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들을 820°C(B), 830°C(C), 835°C(D)의 온도로 최종소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들보다는 2212 상 피크들의 비율이 증가하였으며, 특히, 시편 내의 2212 상의 비율을 판단할 수 있는 2212 상의 (115) 피크의 강도가 증가되었다. 또한, MgO(111), MgO(220), MgO(220) 피크들의 강도들은 증가하였다.

Fig. 4는 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편들을

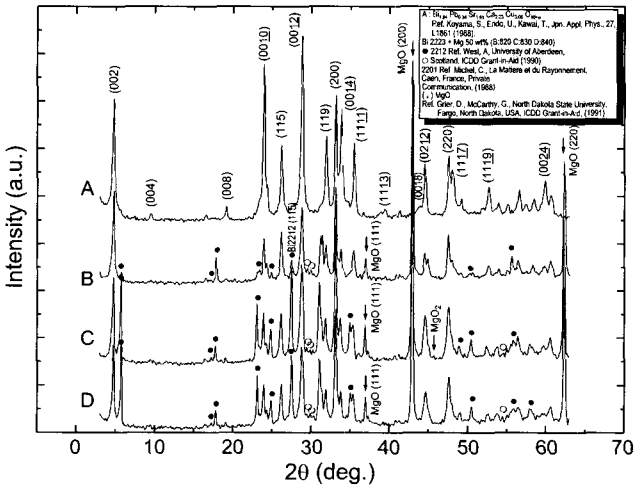


Fig. 4. The X-ray powder diffraction pattern of sintered samples with the 50 wt% MgO additive at various temperatures. ● denotes the peaks of 2212 phase, ○ denotes the peaks of 2201 phase, (A) reference without MgO, (B) 820°C sintered sample, (C) 830°C sintered sample, and (D) 840°C sintered sample.

820°C(B), 830°C(C), 840°C(D)의 온도에서 최종소결시킨 시편들의 X-선 회절상의 결과이다. 2212 상 피크들의 비율은 MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들과 거의 같은 경향을 보였으나, 대부분의 2212 상 피크들의 강도는 증가되었다. 특히, 2212 상의 (002)와 (115) 피크들의 강도는 현저하게 증가되었다. 그리고, MgO(111), MgO (220), MgO(220) 피크들의 강도들도 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 또한, 2201 상들의 피크가 일부 나타남을 알 수 있었다.

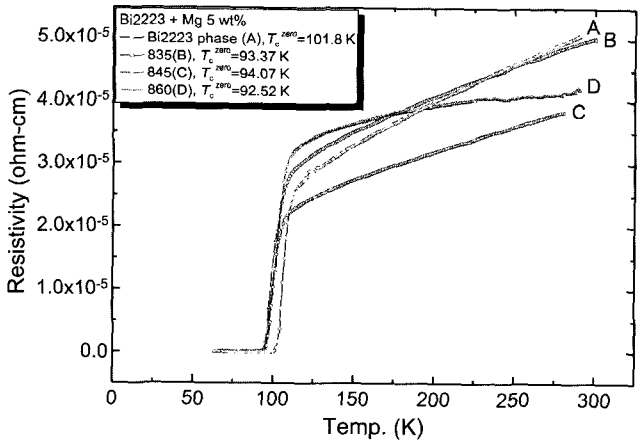


Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistance of sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures. (A) reference without MgO, (B) 835°C sintered sample, (C) 845°C sintered sample, and (D) 860°C sintered sample.

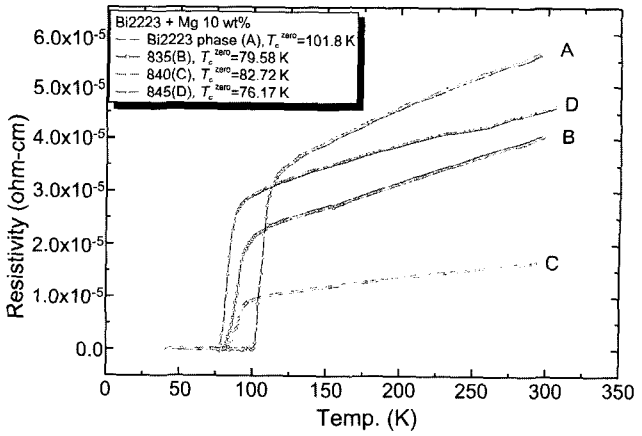


Fig. 6. Temperature dependence of electrical resistance of sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures. (A) reference without MgO, (B) 835°C sintered sample, (C) 840°C sintered sample, and (D) 845°C sintered sample.

Figs. 1~4의 X-선의 회절상 관찰결과를 분석해 보면, 거의 단일상의 Bi계 2223 상의 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 5~50 wt% 혼합시킨 결과 2212 상, 2201 상 및 MgO 관련 피크 외에 다른 불순물상들의 피크는 관찰되지 않았다. 그러므로, 혼합된 MgO 금속산화물들에 대하여 시편들 내 초전도상의 결정립들은 비교적 안정된 상태로 존재하고 있는 것으로 생각된다.

Figs. 5~8은 MgO 금속산화물이 5~50 wt% 혼합된 시편들에 대한 전기저항의 온도의존성(R-T)을 측정한 결과들을 나타내고 있다.

Fig. 5(A)는 MgO 금속산화물이 전혀 혼합되지 않은 시편의 전이온도곡선을 나타내고 있다. 전이임계온도 T_c^{zero}는 101.8 K이었으며, 전이온도곡선이 2223 상의 전형적인 매끄러운 one step의 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다. Fig. 5(B)는 835°C(C)는 845°C(D)는 860°C에서 최종소결된 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선을 나타내고 있다. 전이임계온도 T_c^{zero}는 835°C로 최종소결된 시편(B)는 93.37 K, 845°C에서 최종소결된 시편(C)은 94.07 K, 860°C에서 최종소결된 시편(D)은 92.52 K를 나타내었다. 이는 MgO 금속산화물을 5 wt% 혼합시킴에 따라 시편 내 2212 상이 형성되어 임계온도가 감소되는 것으로 생각된다.[31-33] 또한, 835°C와 845°C에서 소결된 시편(B)와 (D)들의 전이온도곡선들은 매끄러운 one step의 곡선을 보였다. 그러나 860°C에서 최종소결된 시편(D)의 전이온도곡선은 굴곡이 매우 작지만 two step의 형태를 나타내었다. 그리고, 835°C와 845°C에서 최종소결된 시편들의 T_c^{zero}와 T_c^{on} 사이의 ΔK는 19.99, 19.59 K를 나타내었다.

Fig. 6은 835°C(B), 840°C(C), 845°C(D) 등에서 최종소결된, MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선이다. 835°C에서 최종소결된 시편(B)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 79.58 K, 840°C에서 최종 소결된 시편(C)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 82.72 K 그리고 845°C에서 최종 소결된 시편(D)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 76.17 K를 나타내었다.

MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들에 대한 X-선 회절상의 결과(Fig. 2)와 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들의 X-선 회절상(Fig. 1)의 결과를 비교해 보면 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들에서 2212 상 피크들의 비율이 증가함을 알 수 있었다. 따라서, MgO 금속산화물의 혼합이 증가됨에 따라 시편 내에 2212 상이 증가되어 전이임계온도 T_c^{zero}가 감소하는 것으로 생각되어 진다. 또한, 모든 시편들의 전이온도곡선들은 매끄러운 one step의 곡선을 보였다. ΔK는 17.28~18.02 K로 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들 중 최종소결온도가 835°C (Fig. 5(B)), 845°C(Fig. 5(C))인 시편들보다 약간 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 7은 820°C(B), 830°C(C), 835°C(D)에서 최종 소결된 MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선을 나타내고 있다. 전이임계온도 T_c^{zero}는 820°C에서 최종 열처리된 시편(B)은 48.95 K, 830°C에서 최종 열처리된 시편(C)은 51.04 K, 835°C에서 최종 열처리된 시편(D)은 42.07 K를 나타내었다. MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들의 전이임계온도 T_c^{zero}는 MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들보다 30 K 이상 낮아지는 결과를 보였다. 이 결과들은 MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들의 X-선 회절상(Fig. 3)에서 시편 내의 2212 상의 피크들의 비율과 MgO 관련 피크들의 강도 및 2212 상의 (115) 피크의 강도가 MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들보다 더 증가하는 경향을 보이는 것 때문이

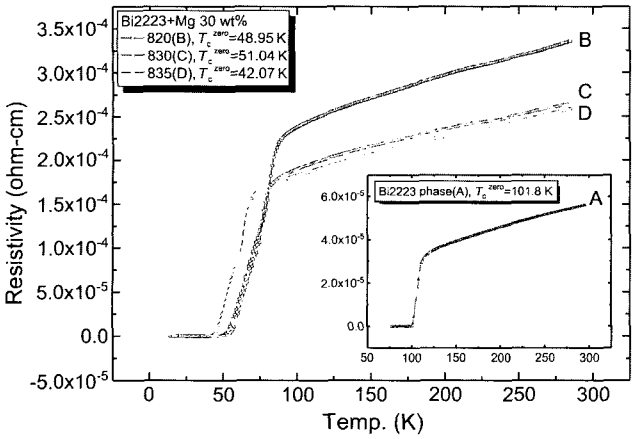


Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistance of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures. (A) reference without MgO, (B) 820°C sintered sample, (C) 830°C sintered sample, and (D) 835°C sintered sample.

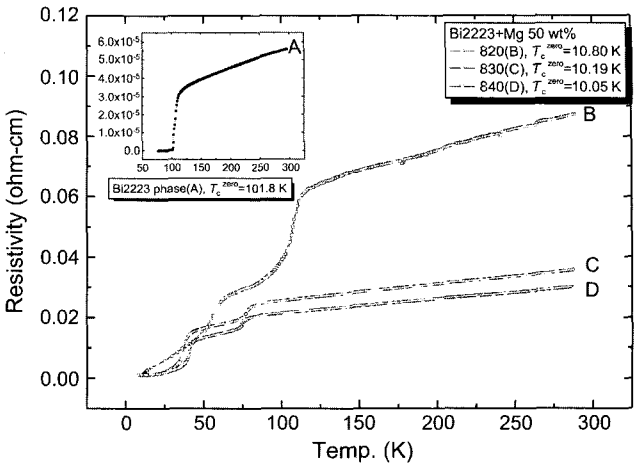


Fig. 8. Temperature dependence of electrical resistance of sintered samples with the 50 wt% MgO additive at various temperatures. (A) reference without MgO, (B) 820°C sintered sample, (C) 830°C sintered sample, and (D) 840°C sintered sample.

라 생각된다.

시편들의 전이온도곡선들은 모든 소결온도에서 MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들과는 다르게 약간의 굴곡을 가진 two step의 곡선을 보였다. 또한, MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들의 전이임계온도 T_c^{zero}는 시편들의 최종소결 온도에 다소의 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 820~840°C에서 최종소결된 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편들의 전이온도곡선을 나타내고 있다. 820°C에서 최종 열처리된 시편(B)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 10.80 K, 830°C에서 최종 열처리된 시편(C)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 10.19 K, 840°C에서 최종 열처리된 시편(D)의 전이임계온도 T_c^{zero}는 10.05 K를 나타내었다. 이

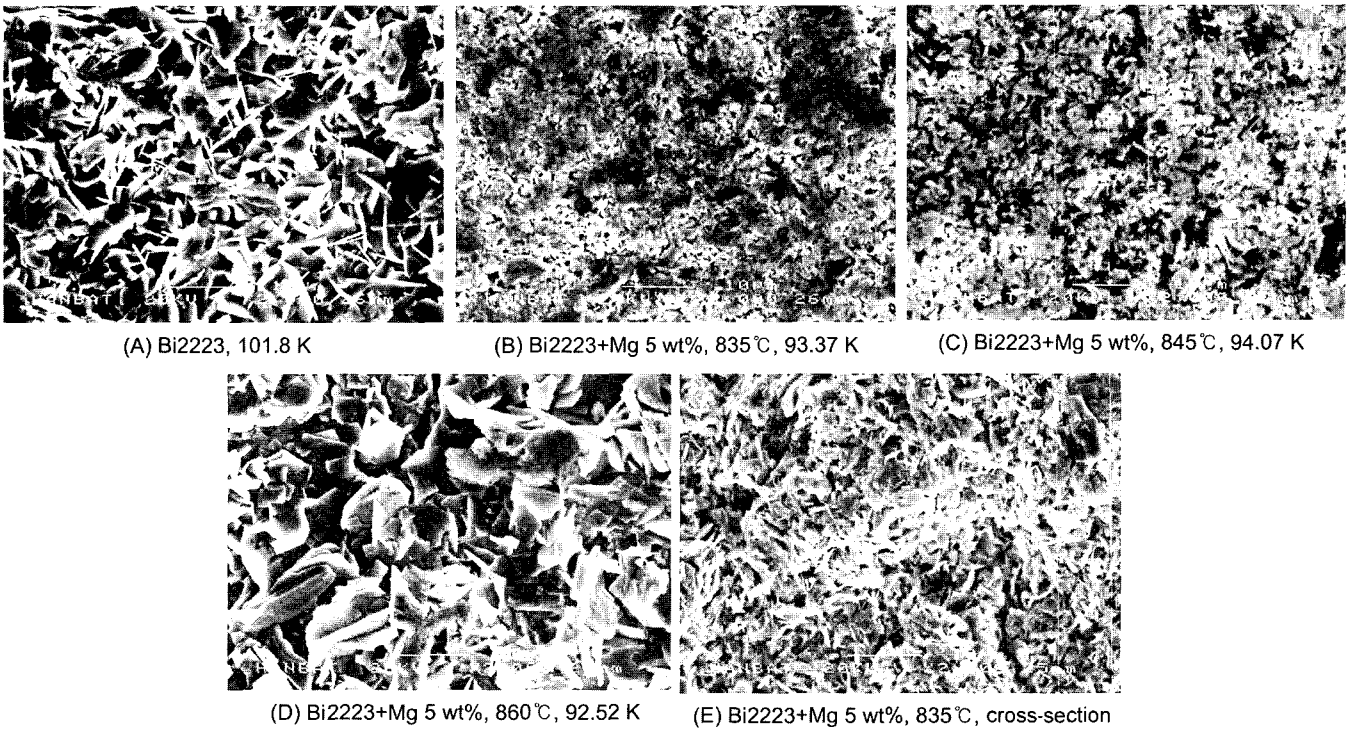


Fig. 9. SEM micrographs of sintered samples with the 5 wt% MgO additive at various temperatures. (A) reference without MgO, (B) 835°C sintered sample, (C) 845°C sintered sample, (D) 860°C sintered sample, and (E) fractured cross-section of 835°C sintered sample.

는 Fig. 4의 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편들의 X-선 회절상의 결과를 보면, 시편 내 2201상들이 형성되는 것 때문이라 생각되어진다. 또한, 모든 소결온도에서 굴곡이 현저한 two step의 곡선을 나타내었다.

Fig. 9는 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편을 860~835°C의 온도 범위에서 최종소결시킨 시편들의 표면에 대한 각각의 SEM 사진이다. Fig. 9(A)는 MgO 금속산화물이 전혀 포함되어지지 않은 2223 상의 SEM 사진 결과로서 초전도 세라믹물질의 전형적인 미세구조를 나타내고 있다. Fig. 9(B)는 835°C(C)는 845°C(D)는 860°C에서 최종소결시킨 시편들의 SEM 사진 결과이다. 시편 (B)와 (C)는 2223 상의 SEM 사진 (A)에 비해 결정립들이 보다 치밀화되는 경향을 나타내었다. 그러나, 시편 표면 결정립들이 치밀화되면 ΔK가 감소되는 경향을 보여야 하나,[29,30] 시편 (B), (C)의 ΔK는 19.99, 19.59 K로 2223 상의 시편 (A)의 ΔK 17.28 K 보다 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 1의 X-선 회절상에서 시편(B), (C)에 2212 상들이 나타나는 결과 때문에 생긴 T_c^{zero}의 감소가 결정립들이 치밀화되어 나타나는 효과보다 더 큰 영향을 주기 때문이라 생각되어진다. 그러나, 860°C에서 최종소결된 시편(D)의 SEM 사진 결과는 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합되어졌음에도 표면의 상태가 시편(B), (C)보다는 시편 (A)의 결과와 비슷한 형태를 나타내었다. 이는 최종소결 온도가 시편(B), (C)보다 25~15°C 이상 높아 혼합되어진 금속산화물 MgO가 표면 결정립들이 치밀화되는데 영향을 크게 미치지 못한 것으로 생각되어진다. 그러나, 시편 (A)보다는 결정립들의 크기가 증가했음을 알 수 있었다. 따라서, 860°C로 최종소결시킨 시편에서 MgO 금속산화물들은 결정립들을 치밀화시키기 보다는 결정립들의 크기를 향상시키는데 더 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 이에 따라 ΔK가 24.0 K로 증가되어지는 것이라 생각된다. Fig. 9(E)는 835°C에서 최종소결시킨 시편(B)를 편평한 넓은 면에 대해 수직으로 자른 단면에 대한 SEM 사진결과이다. 이 결과들도 시편(A)의 SEM 사진 결과와는 전혀 다르게 결정립들이 치밀해 지는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 금속산화물 MgO가 혼합되어짐에 따라 시편(B)와 (C)는 표면 뿐만 아니라 시편 내부의 결정립들까지 전체적으로 치밀화 되어지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편을 835°C(A), 840°C(B), 845°C(C)의 온도 범위에서 최종소결시킨 시편들의 표면에 대한 각각의 SEM 사진결과이다. MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들은 결정립들의 치밀화가 시편들의 최종소결 온도에 거의 영향을 받지 않고, 거의 같은 형태가 됨을 알 수 있었다. 또한, MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들의 결정립들보다 약간 더 치밀화되는 경향을 보였다. 이에 따라, ΔK가 17.28~18.02 K로 MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들보다

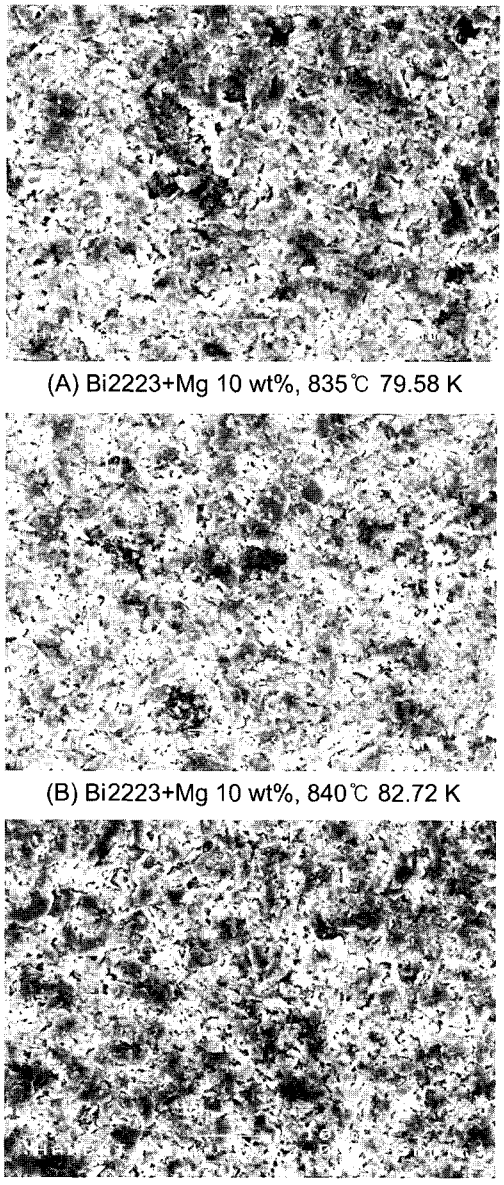
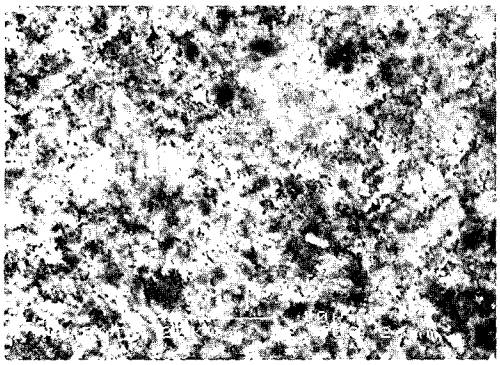


Fig. 10. SEM micrographs of sintered samples with the 10 wt% MgO additive at various temperatures. (A) 835°C sintered sample, (B) 840°C sintered sample, and (C) 845°C sintered sample.

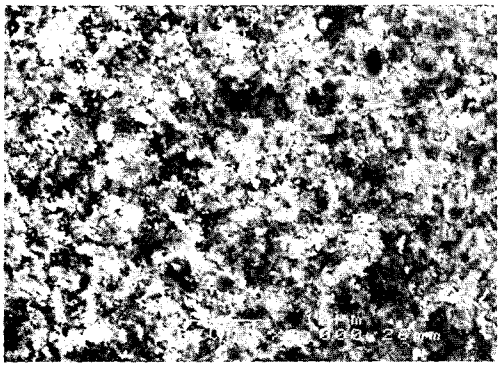
약간 작아지는 경향을 나타내었다. 그러나, T_c^{zero}는 76.17~82.72 K로 현저하게 낮아짐을 알 수 있었다.

Fig. 11은 MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편을 820°C(A), 830°C(B), 835°C(C)의 온도 범위에서 최종소결시킨 시편들의 표면에 대한 각각의 SEM 사진이다. MgO 금속산화물이 30 wt% 혼합된 시편들의 결정립들은 시편들의 최종소결온도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한, MgO 금속산화물이 10 wt% 혼합된 시편들의 SEM 사진 결과와 거의 같은 형태를 보였였다.

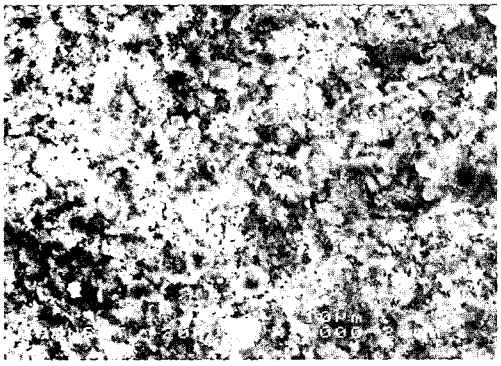
Fig. 12는 MgO 금속산화물이 50 wt% 혼합된 시편을



(A) Bi2223+Mg 30 wt%, 820℃, 48.95 K

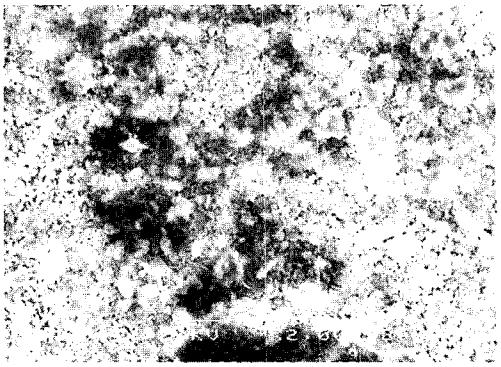


(B) Bi2223+Mg 30 wt%, 830℃, 51.40 K

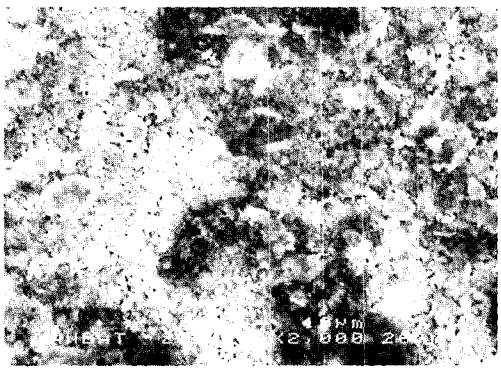


(C) Bi2223+Mg 30 wt%, 835℃, 42.07 K

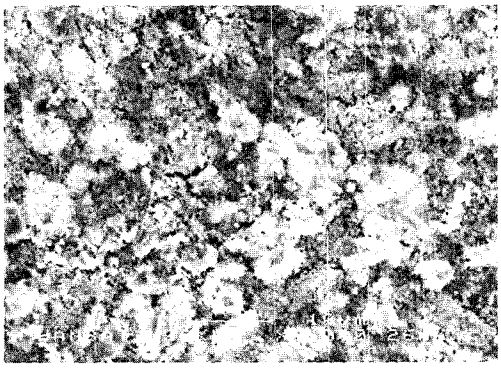
Fig. 11. SEM micrographs of sintered samples with the 30 wt% MgO additive at various temperatures. (A) 820°C sintered sample, (B) 830°C sintered sample, and (C) 835°C sintered sample.



(A) Bi2223+Mg 50 wt%, 820℃, 10.80 K



(B) Bi2223+Mg 50 wt%, 830℃, 10.19 K



(C) Bi2223+Mg 50 wt%, 840℃, 10.05 K

Fig. 12. SEM micrographs of sintered samples with the 50 wt% MgO additive at various temperatures. (A) 820°C sintered sample, (B) 830°C sintered sample, and (C) 840°C sintered sample.

820°C(A), 830°C(B), 840°C(C)의 온도 범위에서 최종소결시킨 시편들의 표면에 대한 각각의 SEM 사진이다. 흰색으로 나타나는 다량 혼합된 MgO들이 표면의 여러 부분들에 편재되어 나타나는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 거의 단일상의 Bi계 2223 상의 산화물 고온초전도체에 MgO 금속산화물을 5~50 wt% 혼합시킨 결과 2212 상, 2201 상 및 MgO 관련 피크외에 다른 불순물상들의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 혼합된 MgO 금속산화물들에 대하여 시편들 내 초전도상의 결정립들이 비교적 안정된 상태를 갖고 있는 것으로 생각된다. MgO 금속산화물의 혼합비율이 증가함에 따라 2212 상 피크들의 비율과 MgO 관련 피크들의 강도가 증가는 경향을 보였다. 그러나, MgO 혼합비율의 같은 시편들에서는 최종소결온도 변화가 시편 내에 존재하는 2212 상의 비율에 미치는 영향은 매우 적음을 알 수 있었다. 또한, MgO 금속산화물의 혼합율이 50 wt%인 시편들에서 2201 상의 피크들이 나타남을 알 수 있었다.

2. MgO 금속산화물들의 혼합율이 증가됨에 따라 전이임계온도 T_c^{zero}는 감소되는 경향을 보였다. 이는 혼합된 MgO 금속산화물들에 의해 시편 내의 2212 상이 형성되는 결과 때문이라 생각된다. 또한, 금속산화물 MgO의 혼합비율이 10 wt%까지는 전이임계온도곡선이 매끄러운 one step의 경향을 보였으나, 금속산화물 MgO의 혼합비율이 30 wt%에서는 약간의 굴곡을 갖는 two step의 형태를 보였으며, MgO의 혼합비율이 50 wt%의 시편의 경우는 전이임계온도곡선이 매우 현저한 two step의 결과를 나타내었다.

3. MgO 금속산화물이 혼합되어짐에 따라 시편 내 결정립들의 크기가 증가하며, 결정립들이 치밀화되는 경향을 나타내었다.

MgO 금속산화물이 5 wt% 혼합된 시편들은 MgO 금속산화물이 혼합되어진 시편들보다 결정립들이 치밀화되었음에도 T_c^{zero}와 T_c^{on} 사이의 ΔK는 증가되는 결과를 보였다. 이는 MgO 금속산화물을 5 wt% 혼합함으로 시편 내에 2212 상이 형성되어 T_c^{zero}가 감소되기 때문이라 생각된다. 또한, Fig. 9(D)에서와 같이 최종소결온도(860°C)가 너무 높으면 입자들의 크기는 커지나 치밀화되지는 않는 것으로 나타났다. 또한, MgO 혼합율이 50 wt%인 경우는 혼합된 MgO 금속산화물들이 편재되어 소결되는 경향을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2001년 한밭대학교 기성회 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, and K. Zhang, "Structure of the Single-phase High-temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Appl. Phys. Lett.*, **51** [1] 57-9 (1987).
2. S. Koyama, U. Endo, and T. Kawai, "Preparation of Single 110 K Phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** [10] L1861-L63 (1988).
3. P. V. P. S. S. Sastry, J. V. Yakhmi, and R. M. Iyer, "Towards the Synthesis of the Single-phase Bi-2223 Superconductor from Stoichiometric $(Bi,Pb)_2Ca_2Sr_2Cu_3O_y$ Compositions," *Physica C*, **161** [5 & 6] 656-60 (1989).
4. F. Shi, T. S. Rong, S. Z. Zhou, X. F. Wu, J. Du, Z. H. Shi, C. G. Cui, R. Y. Jin, J. L. Zhang, Q. Z. Ran, and N. C. Shi, "Preparation Process, Crystal Structure, and Physical Properties of the 110-K Single-phase Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor," *Phys. Rev. B*, **41** [10-A] 6541-46 (1990).
5. K. W. Hyung, S. H. Park, D. W. Lee, T. J. Han, B. S. Choi, and C. E. Kim, "The Effect of Sintering Time on the Stabilization of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Phase," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [2] 95-100 (1992).
6. T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, and S. Kawai, "Effect of Alkaline Metal Substitutions to Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor," *Physica C*, **161** [5 & 6] 561-66 (1989).
7. A. K. Sarkar, I. Maartense, and T. L. Peterson, "Limit of Superconductivity in Silver/Superconductor Metal-matrix Composites Prepared with Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramic Powders," *J. Mater. Res.*, **7** [7] 1672-78 (1992).
8. S. Reich and V. M. Nabutovsky, "Investigation of Connectivity in Silver-ceramic Superconductor Composites by their Field Screening Property," *J. Appl. Phys.*, **68** [2] 568-74 (1990).
9. S. Reich and I. Felner, "Nonrandom Ceramic Superconductor-metal Composites," *J. Appl. Phys.*, **67** [1] 388-92 (1990).
10. K. Nomura, T. Sasaoka, J. Sato, and S. Kuma, "Influence of Ag-Au and Ag-Cu Alloys on $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Superconductor," *Appl. Phys. Lett.*, **64** [1] 112-13 (1994).
11. J. Maeda, T. Izumi, and Y. Shiohara, "Reaction between YBCO/Ag Superconductor and Melted Silver," *Supercond. Sci. Technol.*, **12** 45-7 (1999).
12. A. Sobha, R. P. Aloysius, P. Guruswamy, K. G. K. Warrier, and U. Syamaprasad, "Effect of Ag, Ag_2O and $AgNO_3$ Addition in (Bi,Pb)-2223/Ag Powder-in-tube Tapes," *Physica C*, **316** 63-8 (1999).
13. T. A. Deis, M. Lelovic, N. G. Eror, and U. Balachandran, "Effect of Ag Doping on Structure and Critical Temperature of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Superconductors," *Appl. Superconductivity*, **6** [6] 279-84 (1998).
14. L. Jiang, Y. Sun, X. Wan, K. Wang, G. Xu, X. Chen, K. Ruan, and J. Du, "Improvement of Formation and Superconductivity of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ Silver-sheathed Tape with B_2O_3 Addition," *Physica C*, **300** 61-6 (1998).
15. M. Ishizuka, Y. Tanaka, T. Hashimoto, and H. Maeda, "Influences of Cu Composition and Sintering Condition in Bi-2223 Tapes Using Ag-Cu Alloy Sheath Doped with Ti, Zr or Hf," *Physica C*, **290** 265-74 (1997).
16. M. S. Lee and K. Y. Song, "Effect of Nd Substitution for Ca Site in the 110 K Phase of (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *Supercond. Sci. Tech.*, **15** 851-54 (2002).
17. M. Y. Song, "Variation in the Kind of Formed Superconducting Oxide and Microstructure with Heat-treatment Temperature in Yb-Ba-Cu-Ag Ribbons," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 79-87 (1992).
18. M. S. Lee, S. Y. Song, C. Y. Lee, K. Y. Song, and B. S. Choi, "Effect of Na Substituion for the Ca Site in the $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Na_xCu_2O_{8+y}$ Superconductors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1007-13 (1992).
19. N. N. Merchant, D. J. Miller, and V. A. Maroni, "Phase Stability and Grain Growth in an Ag/Bi-2223 Composite Conductor Prepared Using Fine-grained Bi-2223 as a Precursor," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **9** [2] 2545-48 (1999).
20. X. Y. Lu, A. Nagata, K. Sugaware, and S. Kamada, "Grain Alignment and Critical Current Densities of (Bi,Pb)-2223

Phase in the Partical-melting and Sintering Process," *Supercond. Sci. Tech.*, **12** 1098-101 (1999).
21. K. Yoshida, Y. Sano, and Y. Tomil, "Precipitation of Impurity Phase and its Effect on the Intergrain Conducting Properties of Ag-doped Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O," *Supercond. Sci. Technol.*, **8** 329-35 (1995).
22. N. Hirano and S. Nagaya, "Ag Doping on the Microstructure and Properties of Undirectional Grown Y-Ba-Cu-O Superconductors," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **5** [2] 1564-67 (1995).
23. A. Otto, L. J. Masur, C. Craven, D. Daly, E. R. Podtburg, and J. Screiber, "Progress Towards a Long Length Metallic Precursor Process for Multifilament Bi-2223 Composite Superconductors," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **5** [2] 1154-57 (1995).
24. S. Kao, A. El-Hamalawy, and K. Y. S. Ng, "Effect of Silver on the Phase Formation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors," *J. Superconductivity*, **5** [3] 301-11 (1992).
25. W. Wong-Ng and L. P. Cook, "Effect of Po_2 and Ag on the Phase Formation of the Bi(Pb)-2223 Superconductor," *J. Mater. Res.*, **14** [5] 1695-705 (1999).
26. Y. H. Kao, Y. D. Yao, L. Y. Jang, F. Xu, A. Krol, L. W. Song, and C. J. Sher, "Effect of Silver Doping in the High-T_c Superconductor System Y-Ba-Cu-O," *J. Appl. Phys.*, **67** [1] 353-61 (1990).
27. M. Muralidhar, K. N. Kishore, S. Satyavathi, O. Pena, and V. H. Babu, "A. C. and D. C. Susceptibility Studies on Silver-doped BPSCCO(2223) Superconductors," *Mater. Sci. B*, **26** 151-55 (1994).
28. S. Koyama, U. Endo, and T. Kawai, "Preparation of Single 110 K Phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** [10] L1861-L63 (1988).
29. Y. Nagal and K. Tsuru, "Improvement of Surface Flatness on Bi-Sr-Ca-Cu-O Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** L1907-L72 (1988).
30. N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, and Y. Torii, "Densification and Grain-orientation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor by Hot-pressing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** L1856-58 (1988).
31. E. Bruneel, F. Persyn, and S. Hoste, "Mechanical and Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-PE and Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-MgO Composites," *Supercond. Sci. Tech.*, **11** 88-93 (1998).
32. B. A. Glowacki, A. Gilewski, K. Rogacki, A. Kursumovic, J. E. Evetts, H. Jones, R. Henson, and O. Tsukamoto, "Characterisation of an Optimised High Current MgO/$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.21}$ Composite Conductor Using Pulsed Transport Currents with Pulsed Magnetic Fields," *Physica C*, **384** 205-10 (2003).
33. X. Y. Lu, A. Nagata, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, K. Watanabe, and S. Hanada, "Effect of MgO Content on the Formation and Superconducting Properties of (Bi,Pb)-2223 Phase in the Partial-melting and Sintering Process," *Physica C*, **357-360** 828-31 (2001).